

06

Процессы формирования нанокластеров InAs в кремнии методом высокодозной ионной имплантации: результаты эксперимента и моделирования

© А.Ф. Комаров,¹ Ф.Ф. Комаров,¹ О.В. Мильчанин,¹ Л.А. Власукова,² И.Н. Пархоменко,²
В.В. Михайлов,¹ М.А. Моховиков,¹ С.А. Мискевич¹

¹ Научно-исследовательское учреждение Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,
220045 Минск, Белоруссия

² Белорусский государственный университет,
220030 Минск, Белоруссия
e-mail: KomarAF@bsu.by

(Поступило в Редакцию 30 июля 2014 г.)

Разработана физико-математическая модель и программное обеспечение для моделирования процесса последовательной высокодозной имплантации двух типов атомов с целью формирования нанокластеров соединения в материале матрицы. Модель базируется на численном решении систем уравнений конвекции–диффузии–реакции. Проведено численное моделирование процесса синтеза нанокластеров InAs в результате высокодозной имплантации ионов As^+ и In^+ в кристаллический кремний. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и комбинационного рассеяния света (КРС) установлено формирование нанокластеров кристаллического InAs со средним диаметром 7 nm и плотностью их распределения $2.87 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ в процессе имплантации As (170 keV, $3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и In (250 keV, $2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) при $T = 500^\circ\text{C}$ в Si. На основе анализа полученных экспериментальных и теоретических данных определены коэффициенты радиационно-стимулированной диффузии In и As в Si, а также доля имплантированной примеси, находящаяся в связанном состоянии, т.е. в виде нанокластеров InAs. Проведено сравнение результатов эксперимента с данными моделирования.

Введение

Концентрационные профили легирования при низких дозах имплантации в случае отсутствия диффузионного и химически управляемого перераспределения примеси теоретически достаточно хорошо изучены в работах [1–3]. Однако для высоких флюенсов ионов ($\Phi > 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) формирование профилей примеси определяется не только кинетикой атомных столкновений, но и процессами, связанными с накоплением примеси в мишени, распылением поверхности мишени, диффузией примеси, атомным перемешиванием, образованием новых фаз во время имплантации и радиационным набуханием [4,5]. Известно, что в зависимости от характера экспериментальных условий и физико-химических свойств атомов мишени и примесей названные процессы могут проявляться в различной мере, что приводит к необходимости корректировки существующих моделей [6,7] и используемых диффузионно-кинетических параметров [8,9]. В предшествующих работах авторов рассматривались процессы высокодозной имплантации атомарного и молекулярного азота в кремний [9], железо [8] и медь [10] в таких условиях, когда атомы примеси химически взаимодействуют с атомами мишени соответственно, образуя стабильный нитрид кремния, железа и меди.

В целом задача моделирования процессов высокодозной ионной имплантации с формированием нанокластеров внедренного вещества является структурно

очень сложной. Целесообразно разделить ее на две части. Первая часть включает рассмотрение комплекса процессов, сопутствующих облучению матрицы высокими флюенсами ионов, и определение доли внедренных атомов, участвующих в формировании кластеров. Вторая часть описывает распределение нанокластеров по размерам в процессе имплантации и эволюцию их в последующих термообработках. Зародышеобразование и рост кластеров новой фазы из пересыщенных растворов могут происходить как в процессе имплантации, так и при последующей термообработке. Важную роль в процессах кластерообразования играет температура облучаемого образца во время ионной имплантации.

Типичный разброс кластеров по размерам, регистрируемый в ионно-имплантированной системе, составляет 20–50% [11]. Это обусловлено неоднородным, приблизительно подобным гауссиане распределением внедренной примеси по глубине мишени, так что условия зародышеобразования и роста кластеров сильно отличаются в областях по обе стороны от максимума концентрации внедренной примеси. Такой разброс кластеров по размерам неприемлем для многих приложений, в частности, в оптоэлектронике. Поэтому установление основных закономерностей зародышеобразования и роста (перестройки) кластеров новых фаз при ионно-лучевых воздействиях, а также поиск путей управления распределением нанокластеров по размерам является стратегической задачей исследователей на ближайшие годы [12–15].

Известно, что формирование кластеров путем преципитации в жидких растворах или за счет процесса созревания по Оствальду в случае слабо пересыщенных твердых растворов хорошо описывается гауссовым распределением по размерам, когда аналитическое представление Лифшица–Слезова–Вагнера [16] учитывает особенности этого распределения.

При высокодозной ионной имплантации такой подход годится на начальной стадии процесса ионного облучения. Поведение системы при длительном облучении или термообработке не описывается в рамках указанного простого представления, так как в системе постепенно теряется память начального распределения кластеров по размерам [17,18] и это приводит к часто наблюдаемой в экспериментах логнормальной форме распределения нанокластеров по размерам [11,19]. Это распределение можно представить в виде

$$f_{ZN}(R=r) = \frac{1}{r\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp \left[-\frac{(\ln(r/\mu))^2}{2(\ln \sigma)^2} \right],$$

где R — радиус нанокластера, r — текущая переменная, μ — геометрическая средняя величина, а σ — геометрическое среднее отклонение (дисперсия) распределения частиц по размерам.

Экспериментальное и теоретическое изучение рассматриваемой проблемы свидетельствует о том, что в условиях постоянной температуры облучаемой мишени распределение нанокластеров по размерам приходит к установившейся характерной форме в течение процесса имплантации [12,20]. Эта форма распределения нанокластеров по размерам зависит только от диффузионной подвижности атомов в процессе имплантации, растворимости внедряемой примеси, и объемного потока ионов ($\text{ion}/(\text{nm}^3\text{s})$) [12].

В настоящее время приобретают актуальность проблемы, связанные с синтезом нанокристаллов полупроводниковых соединений A^3B^5 и A^2B^6 в Si и SiO_2 , а также нанокристаллов Si в SiO_2 и Si_3N_4 . Этот интерес обусловлен их особыми физическими, и в первую очередь оптическими свойствами. Синтез прямозонных полупроводников A^3B^5 и A^2B^6 в матрице Si представляет интерес при разработке нового поколения фотодетекторов и светодиодов, основанных на кремниевой технологии. В наших работах [21–24] обсуждались результаты экспериментальных исследований по формированию нанокластеров InAs, InSb, GaSb в Si и SiO_2 методом высокодозной ионной имплантации и постимплантационного высокотемпературного отжига. Проведен элементный и структурный анализ этих образцов, а также исследованы оптические характеристики.

Целью настоящей работы является разработка физико-математической модели последовательной высокодозной имплантации пар ионов в кремний, а также экспериментальные исследования структурных и оптических характеристик кремниевых образцов, имплантированных атомами As и In, сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования.

Методика эксперимента

Пластины кремния с кристаллографической ориентацией (001) имплантировались сначала ионами As (170 keV , $3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), а затем ионами In (250 keV , $2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Для предотвращения процесса аморфизации за счет накопления большого количества радиационных дефектов при имплантации больших флюенсов тяжелых ионов подложки подогревались до 500°C .

Анализ профилей внедренных примесей в кремниевых пластинах проводился методом резерфордского обратного рассеяния (ROP) ионов He^+ на электростатическом ускорителе AN-2500 производства фирмы „High Voltage Engineering Europa“ (Нидерланды). Энергия анализирующего пучка составляла 1.5 MeV . Для разрешения пиков от атомов As и In спектры ROP снимались при нормальной (угол влета 0°) и наклонной (угол влета 50°) геометрии пучка ионов гелия. Моделирование спектров ROP с помощью программы RUMP проводилось ступенчато для двух случаев до полного совпадения с экспериментальными данными. Структурные характеристики образцов исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (электронный микроскоп Hitachi H-800, 200 keV) в геометрии „plan-view“ и методом электронной дифракции, а также методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС были получены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием микроамановского спектрометра Nanofinder. Возбуждение спектров осуществлялось лазером с $\lambda_{\text{exc}} = 473 \text{ nm}$.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Результаты ПЭМ исследований и картина электронной дифракции образца кремния, имплантированного мышьяком и индием, представлены на рис. 1. Из картины электронной дифракции следует, что внедрение высоких флюенсов мышьяка и индия при 500°C не приводит к аморфизации имплантированного слоя кремния. Вместе с тем имплантация высоких доз тяжелой примеси наряду с формированием нанокластеров приводит к образованию вторичных дефектов структуры типа микродвойников. Для погашения контраста от структурных дефектов съемка ПЭМ-микрофотографий проводилась в наклонной геометрии образца. В такой геометрии контраст от структурных дефектов исчезает при наклоне образца, а контраст от включений (кластеров) не меняется при наклоне образца. По ПЭМ-микрофотографиям рассчитаны слоевая плотность и средние размеры нанокластеров в образцах сразу после имплантации, а также проведена оценка количества внедренных атомов мышьяка и индия, находящегося в кластерах. Рассчитанные величины приведены в табл. 1.

В предположении сферической формы кластеров и плотности атомов As и In как для массивного полупроводника InAs, показано (табл. 1), что примерно $10 \text{ at.}\%$

Таблица 1. Количество преципитатов, учтенное при подсчете, плотность, средние размеры кластеров InAs и доля внедренных примесей In и As, вошедшая в состав кластеров

Режим имплантации	Количество преципитатов, учтенное при подсчете	Плотность распределения кластеров, cm^{-2}	Средний размер кластеров, nm	Количество имплантированной примеси, вовлеченной в формирование кластеров InAs, at. %
As (170 keV, $3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), In (250 keV, $2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), температура имплантации 500°C	1550	$2.87 \cdot 10^{11}$	7 ± 0.5	10

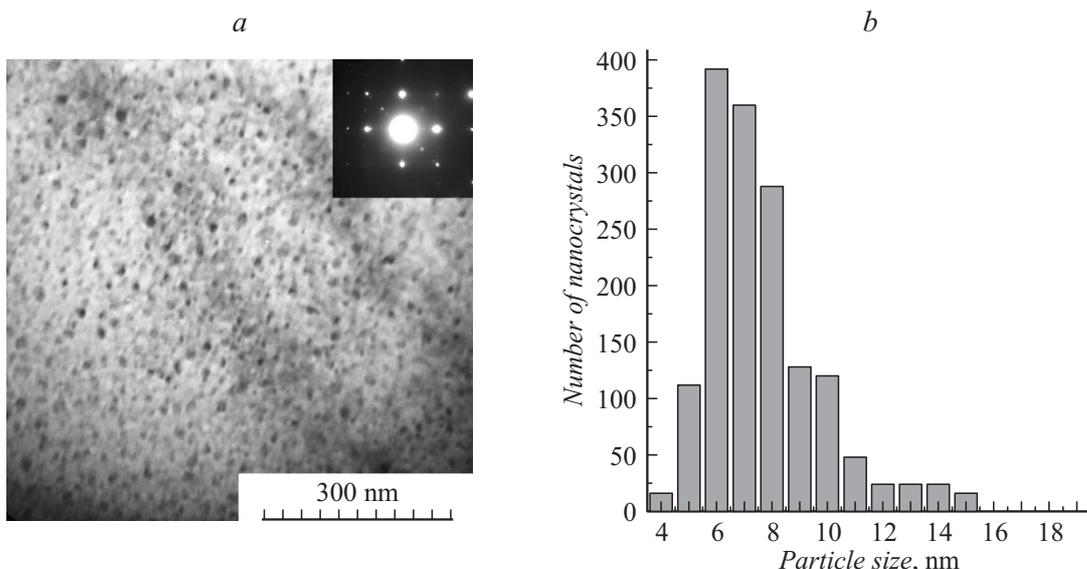


Рис. 1. Светлопольная ПЭМ микрофотография образца кремния с нанокластерами InAs (a) и распределение нанокластеров по размерам (b); на вставке (a) — картина электронной дифракции.

имплантированной примеси уже содержится в кластерах сразу после имплантации в „горячих“ условиях.

На спектрах комбинационного рассеяния имплантированных образцов наблюдается интенсивная полоса кристаллического кремния в области $512\text{--}520 \text{ cm}^{-1}$, что подтверждает сделанный ранее вывод о том, что структура имплантированного слоя остается кристаллической. Наряду с этой полосой в спектре имплантированных образцов появляются дополнительные полосы в области $150\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$. На рис. 2 приведен участок спектра в области $150\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$ кремниевых образцов до имплантации, после имплантации ионами As (170 keV , $3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и In (250 keV , $2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), а также после термообработки.

В спектре имплантированного образца проявились слабые полосы при 160 , 216 , 235 и 300 cm^{-1} . Полоса с максимумом при 300 cm^{-1} , более интенсивно проявившаяся в спектре исходного образца, связана с рассеянием на продольных акустических фононах в кремнии [25]. Появление в спектре имплантированного образца широкой полосы с максимумом около 160 cm^{-1} , соответствующей поперечным акустическим фононам в кремнии, является характерным признаком наличия аморфных

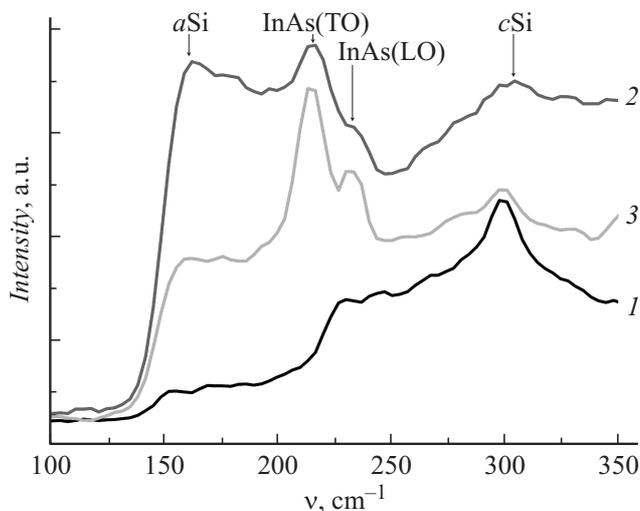


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния пластины кремния до имплантации (1), после имплантации ионами As (170 keV , $3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и In (250 keV , $2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) (2) и после отжига (900°C , 60 min) (3).

включений кремния [25]. Полосы с максимумами при 216 и 235 cm^{-1} , которые не наблюдаются в спектре исходного образца, соответствуют поперечным (ТО) и продольным (ЛО) оптическим фононам кристаллического InAs [26]. Наличие этих полос в спектре образца сразу после имплантации говорит о том, что формирование нанокристаллов происходит уже на этапе имплантации. Стоит отметить, что в спектрах КРС доминирует полоса, соответствующая поперечным оптическим ТО-фононам. Это позволяет сделать вывод, что нанокристаллы InAs, главным образом, ориентированы вдоль направления кристаллографической плоскости $\langle 111 \rangle$.

После отжига интенсивность полосы при 160 cm^{-1} заметно уменьшилась, что говорит о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя (отжиг дефектов). В то же время полосы, связанные с продольными и поперечными фононами в кристаллическом InAs, стали интенсивнее. Следовательно, процесс формирования нанокристаллов InAs в кремниевой матрице продолжается во время термообработки.

Формулировка теоретической модели

Рассмотрим модель расчета концентрационных профилей распределения примесей при высокодозной ионной имплантации в условиях, когда формирование профилей примесей определяется не только кинетикой атомных столкновений, но и процессами, связанными с накоплением примесей в мишени, распылением поверхности мишени, диффузией примесей, образованием новых фаз во время имплантации и радиационным набуханием.

В соответствии с проведенными экспериментами вначале промоделируем процесс ионной имплантации As (250 keV, $3.2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$), а затем In (250 keV, $2.8 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$) при $T = 500^\circ\text{C}$ в Si.

Если $G_{\text{As}}(z, t)$ — локальная скорость перемещения атомов As в момент времени t на глубине z относительно поверхности мишени, обусловленная распылением и набуханием мишени, то выражение для потока атомов As будет выглядеть следующим образом [4]:

$$j_{\text{As}}(z, t) = -G_{\text{As}}(z, t)N_{\text{As}}(z, t), \quad (1)$$

где $N_{\text{As}}(z, t)$ — концентрация атомов As в зависимости от времени t и глубины z . Атомы As наряду с перемещением, обусловленным распылением и набуханием мишени, могут также участвовать в диффузионном перераспределении, и потому для анализа полного потока необходимо добавить диффузионный поток. В результате имеем следующее выражение:

$$J_{\text{As}}(z, t) = -G_{\text{As}}(z, t)N_{\text{As}}(z, t) - D_{\text{As}}(z, t) \frac{\partial N_{\text{As}}(z, t)}{\partial z}, \quad (2)$$

где $D_{\text{As}}(z, t)$ — коэффициент диффузии атомов As, зависящий от глубины и времени вследствие изменений

свойств облучаемого слоя при внедрении высоких доз примеси.

При рассмотрении диффузионного перераспределения примеси следует различать два эффекта. Первый — это уширение концентрационного профиля за счет диффузионных процессов, обусловленных термическим разогревом мишени в процессе облучения. Вторым эффектом — уширение профиля за счет радиационно-стимулированной диффузии введенной примеси. В рассматриваемом случае преобладающим будет второй эффект, так как при $T = 500^\circ\text{C}$ термический коэффициент диффузии $\sim 5.8 \cdot 10^{-26} \text{cm}^2/\text{s}$ для As и $\sim 1.6 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2/\text{s}$ для In [27]. При таких достаточно низких температурах во время облучения нет заметной диффузии, т.е. выполняется условие $(D_T(T)t)^{1/2} < \Delta R_p$, где D_T — коэффициент термической диффузии примеси, T — температура облучения, t — длительность облучения, ΔR_p — стратглинг проективного пробега атомов As в Si.

В модели радиационно-стимулированной диффузии нами реализован учет зависимости коэффициента диффузии соответствующей примеси от концентрации созданных дефектов по глубине (функции распределения „дефектов“ по глубине мишени) $F_d(z)$ [2]. Зависимость коэффициента диффузии в процессе имплантации от времени t определяли как величину, пропорциональную флюенсу — $\Phi(t)$. Таким образом, коэффициент радиационно-стимулированной диффузии $D_{\text{As}}(z, t)$ имеет вид

$$D_{\text{As}}(z, t) = k\Phi(t)F_d(z), \quad (3)$$

где k — коэффициент пропорциональности (подгоночный параметр).

Функция $F_d(z)$ — среднее значение энергии, выделенной в элементе объема в результате упругих соударений налетающих ионов и всех образовавшихся атомов отдачи с атомами мишени. Интеграл от функции распределения упруго выделенной энергии по пространственной переменной равен общему количеству энергии, выделенной на упругие столкновения.

Профиль распределения выделенной в упругих соударениях энергии (или функции распределения „дефектов“ по глубине мишени) $F_d(z)$ можно построить на основе функции распределения Пирсона [2]:

$$F_d(z) = \left[10^3 \nu(E) / (\Delta R_{Pd} \sqrt{2\pi}) \right] F_d^P(Z), \quad (4)$$

где $\nu(E)$ — энергия, выделенная в упругих соударениях (keV), ΔR_{Pd} — среднеквадратичный разброс по глубине распределения энергии, выделенной в упругих столкновениях (nm), $F_d^P(Z)$ — распределение Пирсона, соответствующее асимметрии профиля выделенной энергии. Здесь $Z = (z - R_{Pd}) / \Delta R_{Pd}$, z — глубина в nm, R_{Pd} — средняя глубина пространственного распределения энергии, выделенной в упругих столкновениях. Величина $F_d(z)$ выражена в eV/nm.

Входящая в формулу (2) локальная скорость перемещения атомов As за счет распыления и набухания имеет вид [28]

$$G_{As}(z, t) = J_{As}Y(t) - V_{As}^i \int_0^z \frac{\partial}{\partial t} [N_{As}(z, t)] dz, \quad (5)$$

где J_{As} — плотность ионного тока, $\text{ion}/\text{cm}^2\text{s}$, Y — функция, описывающая распыление и зависящая от поверхностных свойств мишени, cm^3/ion , V_{As}^i — объем внедренного атома, cm^3 .

Предполагая, что состав мишени вблизи поверхности в процессе имплантации меняется незначительно, можно считать $Y(t)$ постоянной величиной и использовать выражение из работы [29]

$$Y = S_{As}V_t, \quad (6)$$

где V_t — объем, занимаемый атомом необлученной мишени, cm^3 , а S_{As} — коэффициент распыления мишени.

Второй член в (5) описывает радиационное набухание. В случае незначительного перераспределения атомов примеси после их внедрения, например, в случае небольшого коэффициента диффузии $D_{As}(z, t)$ можно ввести приближение

$$\frac{\partial}{\partial t} (N_{As}(z, t)) \approx f_{As}^i(z, t), \quad (7)$$

где $f_{As}^i(z, t)$ — функция распределения ионов, имплантированных в окрестности точки z в единицу времени t .

Функция $G(z, t)$ универсальна. Она позволяет описывать процессы, в которых перераспределение атомов в процессе имплантации и после их внедрения играет существенную роль, как, например, при имплантации в условиях высоких температур или при отжиге. Используя закон сохранения вещества для атомов примеси As, получаем уравнения, описывающие процесс имплантации:

$$\frac{\partial N_{As}}{\partial t} = -\frac{\partial j_{As}}{\partial z} + f_{As}(z, t). \quad (8)$$

Здесь введена функция источника свободных атомов (не связанных химической связью с атомами Si) примеси As:

$$f_{As}(z, t) = f_{As}^i(z, t). \quad (9)$$

Таким образом, уравнение для моделирования процесса высокодозной ионной имплантации As в Si имеет вид

$$\frac{\partial N_{As}(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[G_{As}(z, t)N_{As}(z, t) + D_{As}(z, t) \frac{\partial N_{As}(z, t)}{\partial z} \right] + f_{As}^i(z, t). \quad (10)$$

Ниже рассмотрим модель имплантации In в Si.

Как следует из проведенного нами эксперимента, в процессе высокодозной имплантации As и In при $T = 500^\circ\text{C}$ в Si синтезированы нанокластеры InAs.

В связи с тем, что атомы In, вступившие в соединение с атомами As, обладают иными свойствами по сравнению с имплантированными, но не вступившими в химическую связь атомами будем рассматривать потоки этих атомов раздельно. Очевидно, что поток химически связанных атомов In относительно поверхности мишени в процессе облучения определяется их перемещением за счет радиационного распыления и набухания поверхности из-за продолжающегося внедрения примеси. Если $G_{In}(z, t)$ — локальная скорость перемещения связанных атомов In с атомами As в момент времени t на глубине z относительно поверхности мишени, обусловленная распылением и набуханием, то выражение для потока связанных атомов In будет выглядеть следующим образом:

$$j_{In}(z, t) = -G_{In}(z, t)n_{In}(z, t), \quad (11)$$

где $n_{In}(z, t)$ — концентрация атомов In, находящихся в связанном состоянии с атомами As в зависимости от времени t и глубины z .

Не вступившие в химическую связь атомы In наряду с перемещением, обусловленным процессами распыления и набухания, могут также участвовать в диффузионном перераспределении концентрации примеси. В результате имеем следующее выражение:

$$J_{In}(z, t) = -G_{In}(z, t)N_{In}(z, t) - D_{In}(z, t) \frac{\partial N_{In}(z, t)}{\partial t}, \quad (12)$$

где $N_{In}(z, t)$ — концентрация несвязанных атомов In на глубине z , внедренных к моменту времени t на глубине z , $D_{In}(z, t)$ — коэффициент диффузии этих атомов, зависящий от глубины и времени вследствие изменений свойств облучаемого слоя при внедрении высоких доз примеси.

Входящая в формулы (11) и (12) локальная скорость перемещения атомов примеси за счет распыления и набухания по аналогии с выражением (5) имеет вид [28]

$$G_{In}(z, t) = J_{In}Y(t) - V_{In}^i \int_0^z \frac{\partial}{\partial t} [N_{In}(z, t) + n_{In}(z, t)] dz. \quad (13)$$

Как показывают наши расчеты на основании программы BEAM2HD [30], толщина d_1 распыляемой мишени в процессе суммарной имплантации As (170 keV , $3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и In (250 keV , $2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) составляет 18.83 nm . Величина набухания мишени d_2 за счет внедренных атомов As и In равна 1.27 nm , т.е. воздействием фактора набухания мишени в выражениях (5) и (13) можно пренебречь. Используя закон сохранения вещества для атомов примеси In, получаем уравнения, описывающие процесс имплантации In:

$$\frac{\partial N_{In}}{\partial t} = -\frac{\partial j_{In}}{\partial z} + f_{In}(z, t), \quad \frac{\partial n_{In}}{\partial t} = -\frac{\partial j_{In}}{\partial z} + f_{In}^n(z, t). \quad (14)$$

Здесь введена функция источника свободных атомов In:

$$f_{\text{In}}(z, t) = f_{\text{In}}^i(z, t) - f_{\text{In}}^r(z, t), \quad (15)$$

где $f_{\text{In}}^r(z, t)$ — функция, численно равная количеству атомов In, вступивших в соединение с ранее имплантированными атомами As в единице объема за единицу времени.

Согласно теории химических реакций, функция $f_{\text{In}}^r(z, t)$ пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Поэтому можем записать

$$f_{\text{In}}^r(z, t) = K^r N_{\text{As}}^t(z, t) N_{\text{In}}(z, t), \quad (16)$$

где $N_{\text{As}}^t(z, t)$ — концентрация атомов As, не связанных в соединении с In, K^r — коэффициент, характеризующий скорость образования нанокластеров InAs и зависящий от рода вещества примеси и мишени, температуры среды, концентрации и типа дефектов, образующихся при имплантации.

Так как связанные атомы примеси образуются благодаря описанной выше химической реакции, то получаем выражение для функции источника связанных атомов в уравнении (14)

$$f_{\text{In}}^n(z, t) = f_{\text{In}}^r(z, t). \quad (17)$$

В качестве функции распределения остановившихся ионов в окрестности точки z в единицу времени t как для мышьяка $f_{\text{As}}^i(z, t)$, так и для индия $f_{\text{In}}^i(z, t)$ нами выбрано распределение Пирсона IV типа $F^P(z)$ [2]:

$$f_{\text{As,In}}^i(z, t) = JF^P(z). \quad (18)$$

Теперь можем записать систему уравнений для моделирования процесса высокодозной ионной имплантации In в кремний, в который предварительно был имплантирован As:

$$\frac{\partial N_{\text{In}}(z, t)}{\partial t} = \left[G_{\text{In}}(z, t) N_{\text{In}}(z, t) + D_{\text{In}}(z, t) \frac{\partial N_{\text{In}}(z, t)}{\partial z} \right] + f_{\text{In}}^i(z, t) - f_{\text{In}}^r(z, t), \quad (19)$$

$$\frac{\partial n_{\text{In}}(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} [G_{\text{In}}(z, t) n_{\text{In}}(z, t)] + f_{\text{In}}^r(z, t). \quad (20)$$

Уравнения (10), (19), (20) представляют собой систему уравнений конвекции–диффузии–реакции. Такая модель является основной [4] для описания процессов перераспределения примеси при достаточно высоких интегральных дозах облучения.

Математическая модель процесса ионной имплантации As и In в Si основана на решении нелинейных диффузионно-кинетических уравнений (10), (19), (20).

Соответствующие начальные и граничные условия для полубесконечной плоской мишени имеют вид

$$N_{\text{As}}(z, t = 0) = 0, \quad N_{\text{As}}(\infty, t) = 0. \quad (21)$$

$$\begin{aligned} n_{\text{In}}(z, t = 0) = N_{\text{In}}(z, t = 0) = 0, \\ n_{\text{In}}(\infty, t) = N_{\text{In}}(\infty, t) = 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Таблица 2. Параметры моделирования

Параметры	As	In
Атомная концентрация мишени — $N_{\text{Si}} \text{ at./cm}^3$	$5 \cdot 10^{22}$	$5 \cdot 10^{22}$
Энергия иона — $E, \text{ keV}$	170	250
Плотность ионного тока — $J, \mu\text{A/cm}^2$	2	2
Флюенс — $\Phi, \text{ ion/cm}^2$	$3.2 \cdot 10^{16}$	$2.8 \cdot 10^{16}$
Проективный пробег иона — $R_p, \text{ nm}$	100	107
Продольный страглинг — $\Delta R_p, \text{ nm}$	34.6	36.0
Асимметрия профиля — Sk	0.23	0.21
Энергия, выделенная в упругих столкновениях — $\nu(E), \text{ keV}$	130.7	95.7
Средняя глубина пространственного распределения энергии, выделенной в упругих столкновениях — $R_{Pd}, \text{ nm}$	74.4	54.2
Продольный страглинг пространственного распределения энергии, выделенной в упругих столкновениях — $\Delta R_{Pd}, \text{ nm}$	42.7	35.8
Асимметрия профиля глубинного распределения энергии, выделенной в упругих столкновениях — Sk_d	0.55	0.7
Коэффициент распыления мишени — S	2.45	3.2
Скорость перемещения примеси через поверхность мишени — $K^s, \text{ cm/s}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$

Диффузия примеси через поверхность мишени учитывалась в граничном условии:

$$D_{\text{As,In}} \frac{\partial N_{\text{As,In}}(0, t)}{\partial z} = K_{\text{As,In}}^s N_{\text{As,In}}(0, t), \quad (23)$$

где $K_{\text{As,In}}^s$ — скорость перемещения соответствующей примеси через поверхность мишени. Предполагалось, что примесь, находящаяся в связанном состоянии, в диффузионном перемещении не участвует.

Для расчета концентрационных профилей распределения имплантированного мышьяка и индия в кремнии в программном обеспечении использованы следующие значения параметров, приведенные в табл. 2. Здесь параметры E, J и Φ — режимы проведения ионной имплантации мышьяка и индия в кремниевую мишень, а $R_p, \Delta R_p, Sk, \nu(E), R_{Pd}, \Delta R_{Pd}, Sk_d$ — пространственные моменты распределения имплантированной примеси и выделенной в упругих столкновениях энергии, определены на основании решения обратного кинетического уравнения [2]. Коэффициент распыления мишени S рассчитан по программе TRIM [1], а подгоночный параметр $K_{\text{As,In}}^s$ — скорость перемещения соответствующей примеси через поверхность мишени выбирался исходя из лучшего соответствия расчетного профиля экспериментальному.

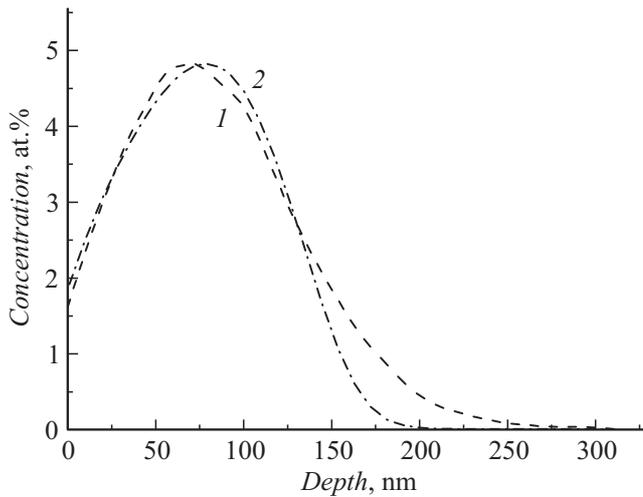


Рис. 3. Глубинные распределения концентрации атомов мышьяка в кремнии: 1 — эксперимент, 2 — расчет.

Сравнение теоретических результатов с экспериментальными

Физико-математическая модель высокодозной ионной имплантации As и In в Si базируется на численном решении систем уравнений конвекции–диффузии–реакции (10), (19), (20). На основе сравнения теоретических и экспериментальных результатов обсудим характер процессов, сопровождающих высокодозную ионную имплантацию As и In в Si. При количественных расчетах возникает вопрос о выборе величин коэффициента диффузии и скорости химической реакции (синтеза нанокластеров InAs в Si), а также задаваемых на поверхности мишени граничных условий. Была проведена оценка этих параметров для экспериментов по высокодозной имплантации As и In в Si, рассмотренных выше.

На рис. 3 приведены расчетные и экспериментальные концентрационные профили распределения имплантированного мышьяка с энергией $E = 170 \text{ keV}$ и флюенсом $\Phi = 3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ в кремнии. Как видно, рассчитанный в рамках предложенной модели профиль достаточно хорошо соответствует экспериментальному. Данное соответствие было получено при среднем значении коэффициента диффузии $D_{As} = 2.68 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$, в области от поверхности до глубины, равной $3R_p$, по пространственной переменной z . Столь высокое среднее значение коэффициента диффузии атомов мышьяка для данной температуры имплантации мы объясняем влиянием на диффузию достаточно высокой концентрации неравновесных дефектов, созданных в процессе имплантации мышьяка в кремний. Наблюдаемое некоторое различие расчетного профиля распределения атомов As в Si в „хвостовой“ области, т.е. области низких концентраций, можно объяснить более сложной зависимостью коэффициента диффузии как от флюенса $\Phi(t)$, так и от функции распределения „дефектов“ по глубине мишени $F_d(z)$ в

формуле (3). Для более точного соответствия расчетного профиля распределения имплантированной примеси экспериментальному следует при расчете распределения Пирсона IV использовать большее, чем по работам [1] или [2], положительное значение асимметрии профиля Sk для заданной энергии налетающих ионов.

На рис. 4 приведены расчетные и экспериментальные концентрационные профили распределения имплантированного индия с энергией $E = 250 \text{ keV}$ и флюенсом $\Phi = 2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ в кремнии, предварительно имплантированном мышьяком ($E = 170 \text{ keV}$, $\Phi = 3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Из полученных экспериментальных результатов следует, что часть атомов $\sim 10\%$ имплантированного индия при $T = 500^\circ\text{C}$ находится в связанном состоянии с атомами предварительно имплантированного мышьяка, т.е. в виде нанокластеров кристаллического InAs. При расчете глубинного профиля распределения имплантированного индия в кремний этот фактор учитывался через уравнения (14)–(17). Доля связанных атомов индия с атомами мышьяка в кремнии представлена кривой 4 на рис. 4.

В силу того, что для моделирования процесса имплантации индия в кремний, т.е. при решении уравнений (19)–(23), неизвестными коэффициентами являются одновременно коэффициент диффузии D_{In} , и коэффициент K^r , характеризующий скорость образования нанокластеров соединения InAs, мы поступали следующим образом. Значение коэффициента диффузии атомов индия E_{In} определяли исходя из хорошего соответствия расчетного профиля экспериментальному, по аналогии с атомами мышьяка, т.е. без учета влияния на диффузию атомов индия ранее имплантированного мышьяка. Для этого решалось уравнение, аналогичное уравнению (10),

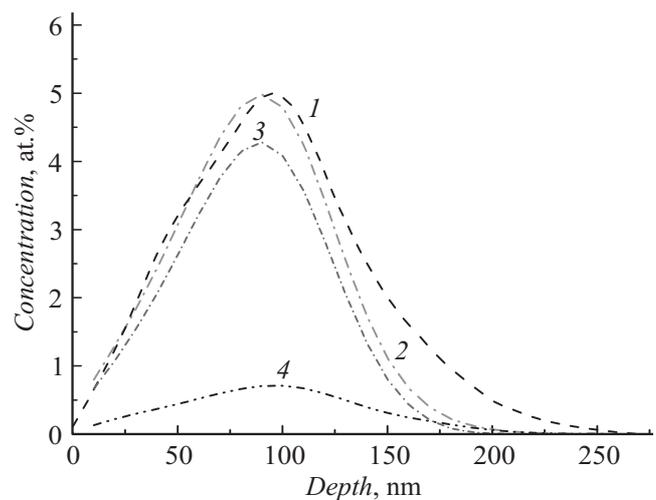


Рис. 4. Глубинные распределения концентрации атомов индия в кремнии: 1 — эксперимент, 2–4 — расчет; 2 — суммарная концентрация атомов индия в кремнии, 3 — несвязанные атомы индия с атомами мышьяка, 4 — атомы индия, находящиеся в связанном состоянии с атомами мышьяка, т.е. в виде нанокластеров InAs.

только для атомов индия, а затем с рассчитанным коэффициентом диффузии $D_{\text{In}} = 7.56 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ решались уравнения (19)–(23). В результате решения данных уравнений получено значение подгоночного коэффициента K' , равное $1.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Интегральные потери примеси через поверхность мишени в процессе имплантации As (170 keV, $3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и In (250 keV, $2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) при $T = 500^\circ\text{C}$ в Si соответственно равны 5 и 4%. Для учета данного эффекта — диффузионного потока примеси через левую границу — использованы следующие значения: $K_{\text{As}}^s = 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm/s}$ и $K_{\text{In}}^s = 1 \cdot 10^{-9} \text{ cm/s}$.

Заключение

Методами ПЭМ и КРС установлено формирование нанокластеров кристаллического InAs со средним диаметром 7 nm и плотностью их распределения $2.87 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ в процессе имплантации As (170 keV, $3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и In (250 keV, $2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) при $T = 500^\circ\text{C}$ в Si.

Разработаны физико-математическая модель и программное обеспечение для моделирования процесса высокодозной имплантации мышьяка и индия в кремний, учитывающие радиационно-стимулированную диффузию примеси, распыление и набухание мишени, а также образование новой фазы. В модели реализован учет зависимости коэффициента диффузии соответствующей примеси от концентрации созданных ею дефектов по глубине имплантации мышьяка и индия в кремний. В рамках модели рассчитан концентрационный профиль распределения по глубине образца атомов In и As, как связанных в нанокластеры InAs, так и в свободном состоянии.

На основе анализа полученных экспериментальных и теоретических данных определены средние значения коэффициентов радиационно-стимулированной диффузии индия ($D_{\text{In}} = 7.56 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$) и мышьяка ($D_{\text{As}} = 2.68 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$) в кремнии. Разработанная физико-математическая модель и программное обеспечение позволяют наряду с определением средних значений коэффициентов радиационностимулированной диффузии имплантированной примеси в кремнии определить также долю примеси, находящуюся в связанном состоянии, т. е. в виде нанокластеров InAs. В последующем предполагается рассмотреть теорию формирования и перестройки нанокластеров бинарных полупроводников в кремнии и SiO₂ при последующих термообработках, когда профили концентрации внедренной примеси и примеси, связанной в нанокластеры, будут исходным информационным базисом.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты Ф13А3-010, Ф14КА3-003, Т14КА3-002).

Список литературы

- [1] Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. NY: Pergamon Press, 1985. 321 p.
- [2] Ziegler J.F., Biersack J.P., SRIM: The Stopping and Range of Ions in Matter, Version 96.07 IBM-Research, Yorktown, 1996.
- [3] Burenkov A.F., Komarov F.F., Kumakhov M.A., Temkin M.M. Tables of ion implantation spatial distributions. NY-London-Paris: Gordon and Breach, 1986. 462 p.
- [4] Yacout A.M., Lam N.G., Stubbins J.F. // Nucl. Instrum. Meth. B. 1991. Vol. 59–60. P. 57–59.
- [5] Комаров А.Ф. Процессы взаимодействия ионов и электронов с твердыми телами при высокодозном и высокоэнергетическом облучении: Дисс. доктора физ.-мат. наук: 01.04.07 Минск, БГУ. 2005. 209 с.
- [6] Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Минск: УПИ „Технопринт“, 2001. 393 с.
- [7] Moller W., Eckstein W., Biersack J.P. // Comput. Phys. Commun. 1988. Vol. 51. P. 355–368.
- [8] Schonborn A., Hecking N., Kaat E.H. // Nucl. Instrum. Meth. B. 1989. Vol. 43. P. 170–175.
- [9] Бойко Е.Б., Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 6. С. 106–112.
- [10] Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Петров С.А. // Микроэлектроника. 2002. Т. 31. № 5. С. 361–366.
- [11] Zukowski P., Karwat Cz., Komarov F.F., Komarov A.F. et al // Phys. Status Solidi. 1996. Vol. 157. P. 373–378.
- [12] Mattei G., Mazzoldi P., Bernas H. Materials Science with Ion Beams / Ed. H. Bernas. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. P. 287–316.
- [13] Yuan C.W., Boswell C.N., Shin S.J., Ziao C.Y., Guzman J., Ager III J.W., Haller E.E., Chrzan V.C. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 95. P. 083 120 (1–3).
- [14] Ramaswamy Y., Haynes T.E., White C.W., Moberlychan W.J., Roorda S., Aziz M.J. // Nano. Lett. 2005. Vol. 5. P. 373.
- [15] Yang Y., Zhang Ch., Song Y., Gou J., Zhang Z., Meng Y., Zhang H., Ma Y. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2013. Vol. 308. P. 24–27.
- [16] Krashenninnikov A.V., Norlund K. // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 071 301 (1–70).
- [17] Lifshitz I., Slezof V. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. Vol. 19. P. 35.
- [18] Wagner C. // Z. Electrochem. 1961. Vol. 65. P. 581.
- [19] Bernas H. // Nucl. Instr. Meth. B. 2010. Vol. 268. P. 3171–3176.
- [20] Lamaestra R.E., Bernas H. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 73. P. 125 317.
- [21] Yuan C.W., Yi D.O., Sharp I.D., Shin S.J., Liao C.Y., Guzman J., Ager III J.W., Haller E.E., Chrzan D.C. // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 146 101.
- [22] Komarov F., Vlasukova L., Wesch W., Komarov A., Milchanin O., Grechnyi S., Mudryi A., Ivaniukovich A. // Nucl. Instr. Meth. B. 2008. Vol. 266. P. 3557–3564.
- [23] Komarov F., Vlasukova L., Milchanin O., Mudryi A., Dunets B., Wesch W., Wendler E. // Phys. Status Solidi A. 2011. Vol. 209. P. 148–152.
- [24] Komarov F., Vlasukova L., Milchanin O., Wesch W., Wendler E., Zuk J., Parkhomenko I. // Mater. Sci. Eng. B. 2013. Vol. 178. P. 1169–1177.

- [24] Komarov F., Vlasukova L., Greben M., Milchanin O., Zuk J., Wesch W., Wendler E., Togambaeva A. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2013. Vol. 307. С. 102–106.
- [25] Brodsky M.H., Cardona M., Cuona J.J. // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 16. N 8. P. 3556–3571.
- [26] Landolt M., Bornstein J. Numerical data and functional relationships in science and technology. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 1982. 604 p.
- [27] Комаров Ф.Ф., Новиков А.П., Буренков А.Ф. Ионная имплантация. Минск: Университетское, 1994. 303 с.
- [28] Jager H.U., Hensel E., Kreissig U., Skorupa W., Sobeslavsky E. // Thin Solid Films. 1985. Vol. 127. N 1–2. P. 159–170.
- [29] Бериш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, эффект поверхности. М.: Мир, 1986. Вып. 2. 484 с.
- [30] Komarov A.F., Komarov F.F., Zukovski P., Karwat Cz., Katarou A.A. // Vacuum. 2001. Vol. 63. N 4. P. 495–499.